

# Pyridine-decorated carbon nanotubes as a metal-free heterogeneous catalyst for mild CO<sub>2</sub> reduction to methanol with hydroboranes

Tuci G., Rossin A., Luconi L., Pham-Huu C., Cicchi S., Ba H., Giambastiani G.  
*Kazan Federal University, 420008, Kremlevskaya 18, Kazan, Russia*

---

## Abstract

© 2017 The Royal Society of Chemistry. Pyridine decorated multi-walled carbon nanotubes (N Py -MW) have been successfully employed as a catalyst for the reduction of carbon dioxide to methyl borinate (R<sub>2</sub>BO-CH<sub>3</sub>) in the presence of 9-borabicyclo[3.3.1]nonane. N Py -MW represents the first example of a heterogeneous, metal-free and durable catalyst for CO<sub>2</sub> hydroboration to methanol. A mechanistic cycle has been proposed on the basis of targeted blank experiments and a quantum chemical study, highlighting the non-innocent role played by the nanotube carrier in the final N Py -MW catalytic performance.

<http://dx.doi.org/10.1039/c7cy01772c>

---

## References

- [1] S. Chu Y. Cui N. Liu Nat. Mater. 2017 16 16
- [2] D. R. Feldman W. D. Collins P. J. Gero M. S. Torn E. J. Mlawer T. R. Shippert Nature 2015 519 339
- [3] M. E. Mann Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2009 106 4065
- [4] G. A. Ozin Energy Environ. Sci. 2015 8 1682
- [5] W. Wang S. Wang X. Ma J. Gong Chem. Soc. Rev. 2011 40 3703
- [6] M. Aresta, Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, betz-druck GmbH, Darmstadt, 2010
- [7] K. Huang C.-L. Sun Z.-J. Shi Chem. Soc. Rev. 2011 40 2435
- [8] J. L. White M. F. Baruch J. E. Pander III Y. Hu I. C. Fortmeyer J. E. Park T. Zhang K. Liao J. Gu Y. Yan T. W. Shaw E. Abelev A. B. Bocarsly Chem. Rev. 2015 115 12888
- [9] D. D. Zhu J. L. Liu S. Z. Qiao Adv. Mater. 2016 28 3423
- [10] B. Khezri A. C. Fisher M. Pumera J. Mater. Chem. A 2017 5 8230
- [11] W.-H. Wang Y. Himeda J. T. Muckerman G. F. Manbeck E. Fujita Chem. Rev. 2015 115 12936
- [12] F.-G. Fontaine M.-A. Courtemanche M.-A. Légaré Chem.-Eur. J. 2014 20 2990
- [13] G. Ménard D. W. Stephan J. Am. Chem. Soc. 2010 132 1796
- [14] M.-A. Courtemanche M.-A. Légaré L. Maron F.-G. Fontaine J. Am. Chem. Soc. 2013 135 9326
- [15] M.-A. Courtemanche M.-A. Légaré L. Maron F.-G. Fontaine J. Am. Chem. Soc. 2014 136 10708
- [16] T. Wang D. W. Stephan Chem. Commun. 2014 50 7007
- [17] A. Tlili A. Voituriez A. Marinetti P. Thuéry T. Cantat Chem. Commun. 2016 52 7553
- [18] R. Declercq G. Bouhadir D. Bourissou M.-A. Légaré M.-A. Courtemanche K. S. Nahi N. Bouchard F.-G. Fontaine L. Maron ACS Catal. 2015 5 2513
- [19] S. C. Sau R. Bhattacharjee P. K. Vardhanapu G. Vijaykumar A. Datta S. K. Mandal Angew. Chem., Int. Ed. 2016 55 15147

- [20] T. Wang D. W. Stephan Chem.-Eur. J. 2014 20 3036
- [21] S. N. Riduan Y. Zhang J. Y. Ying Angew. Chem., Int. Ed. 2009 48 3322
- [22] F. Huang G. Lu L. Zhao H. Li Z.-X. Wang J. Am. Chem. Soc. 2010 132 12388
- [23] C. Das Neves Gomes E. Blondiaux P. Thuéry T. Cantat Chem.-Eur. J. 2014 20 7098
- [24] N. von Wolff G. Lefèvre J.-C. Berthet P. Thuéry T. Cantat ACS Catal. 2016 6 4526
- [25] T. Wanga D. W. Stephan Chem. Commun. 2014 50 7007
- [26] B. Kumar M. Asadi D. Pisasale S. Sinha-Ray B. A. Rosen R. Haasch J. Abiade A. L. Yarin A. Salehi-Khojin Nat. Commun. 2013 4 3819
- [27] J. Wu R. M. Yadav M. Liu P. P. Sharma C. S. Tiwary L. Ma X. Zou X.-D. Zhou B. I. Yakobson J. Lou P. M. Ajayan ACS Nano 2015 9 5364
- [28] X. Sun X. Kang Q. Zhu J. Ma G. Yang Z. Liu B. Han Chem. Sci. 2016 7 2883
- [29] S. N. Riduan J. Y. Ying Y. Zhang J. Catal. 2016 343 46
- [30] G. Tuci C. Zafferoni P. D'Ambrosio S. Caporali M. Ceppatelli A. Rossin T. Tsoufis M. Innocenti G. Giambastiani ACS Catal. 2013 3 2108
- [31] G. Tuci C. Zafferoni A. Rossin A. Milella L. Luconi M. Innocenti L. Truong Phuoc C. Duong-Viet C. Pham-Huu G. Giambastiani Chem. Mater. 2014 26 3460
- [32] G. Tuci C. Zafferoni A. Rossin L. Luconi A. Milella M. Ceppatelli M. Innocenti Y. Liu C. Pham-Huu G. Giambastiani Catal. Sci. Technol. 2016 6 6226
- [33] G. Tuci L. Luconi A. Rossin E. Berretti H. Ba M. Innocenti D. Yakhvarov S. Caporali C. Pham-Huu G. Giambastiani ACS Appl. Mater. Interfaces 2016 8 30099
- [34] S. Pereira M. Srebnik Organometallics 1996 14 3127
- [35] S. Bontemps Coord. Chem. Rev. 2016 308 117
- [36] S. Chakraborty J. Zhang J. A. Krause H. Guan J. Am. Chem. Soc. 2010 132 8872
- [37] T. Liu W. Meng Q.-Q. Ma J. Zhang H. Li S. Li Q. Zhao X. Chen Dalton Trans. 2017 46 4504
- [38] S. Bontemps L. Vendier S. Sabo-Etienne J. Am. Chem. Soc. 2014 136 4419
- [39] S. Bontemps L. Vendier S. Sabo-Etienne Angew. Chem., Int. Ed. 2012 51 1671
- [40] M. J. Sgro D. W. Stephan Angew. Chem., Int. Ed. 2012 51 11343
- [41] A. Aloisi J.-C. Berthet C. Genre P. Thuéry T. Cantat Dalton Trans. 2016 45 14774
- [42] M. D. Anker M. Arrowsmith P. Bellham M. S. Hill G. Kociok-Kohn D. J. Liptrot M. F. Mahon C. Weetman Chem. Sci. 2014 5 2826
- [43] J. A. B. Abdalla I. M. Riddlestone R. Tirfoin S. Aldridge Angew. Chem., Int. Ed. 2015 54 5098
- [44] J. L. Bahr J. M. Tour Chem. Mater. 2001 13 3823
- [45] M. S. Strano C. A. Dyke M. L. Usrey P. W. Barone M. J. Allen H. Shan C. Kittrell R. H. Hauge J. M. Tour R. E. Smalley Science 2003 301 1519
- [46] C. Fantini M. L. Usrey M. S. Strano J. Phys. Chem. C 2007 111 17941
- [47] S. Bensaid G. Centi E. Garrone S. Perathoner G. Saracco ChemSusChem 2012 5 500